Ueber die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd.

INAUGURAL-DISSERTAION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM 1. März 1890, 12 Uhr

VON

SIEGFRIED LITTHAUER

AUS SCHRIMM.

OPPONENTEN:

L. Hagelberg, Dr. phil.
H. Heimann, Regierungsbauführer.
B. Meyer, Dr. med.

BERLIN.

Imberg & Lefson, Grünstr. 8.

Meinen Eltern

in treuer Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0151

Theoretischer Teil.

Im Laufe seiner Versuche über Phosphine beobachtete A. W. v. Hofmann häufig, dass nach dem Erhitzen der phosphorhaltigen Körper im eingeschlossenen Rohre mit Salpetersäure nicht aller Phosphor in Phosphorsäure umgewandelt war, ja dass bisweilen der Röhreninhalt mit Magnesiamischung gar keinen Niederschlag ergab. Nur wenn man die stärkste rauchende Salpetersäure bei den sehr hohen Temperaturen, wie sie Carius[1]) angiebt, einwirken liess, wurde aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert.

Um nun die Produkte kennen zu lernen, die bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phosphine entstehen, liess Hofmann[2]) erstere auf die primären und secundären Phosphine der Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Butyl- und Amylreihe reagieren. Er fand, dass sich hierbei aus den primären Phosphinen zweibasische, aus den secundären Phosphinen einbasische Säuren von der Formel RPO^3H^2 und R^2PO_2H bilden. Diese Phosphinsäuren sind z. Teil gut krystallisierende Verbindungen von sehr grosser Beständigkeit und nur geringer Flüchtigkeit.

Die Trialkylphosphine ergaben bei der Oxydation sauerstoffhaltige Verbindungen, die Trialkylphosphin-

[1]) Berichte III. 697.

[2]) Berichte V. 104. — Berichte VI. 303.

oxyde, welche sich mit Salzen zu Doppelverbindungen vereinigten.[3])

So lieferte das Triaethylphosphinoxyd mit Zinkjodid einen Körper von der Formel:

$$2\ (C_2H_5)_3PO,\ ZnJ_2,$$

mit Cupfersulfat

$$2\ (C_2H_5)_3PO,\ CuSO_4$$

Vergleicht man die Wirkung der Salpetersäure auf Phosphine mit der auf Phosphorwasserstoff, so sieht man, dass letzterer 4 Atome Sauerstoff bindet und in die dreibasische Phosphorsäure sich verwandelt, die primären Phosphine nehmen dagegen nur 3 Sauerstoffatome auf, um in die zweibasischen Monoalkylphosphinsäuren überzugehen, die secundären Phosphine nicht mehr als 2 Atome Sauerstoff, wobei sie die einbasischen Dialkylphosphinsäuren liefern, während die tertiären Phosphine nur 1 Atom Sauerstoff fixieren und Verbindungen bilden, die nicht mehr saure Eigenschaften haben:

$$H_3P + 4O = PO(OH)_3$$
$$RH_2P + 3O = POR(OH)_2$$
$$R_2HP + 2O = POR_2(OH)$$
$$R_3P + O = POR_3$$

Hieraus folgt, dass die Phosphinsäuren resp. Phosphinoxyde als Derivate der Phosphorsäure aufzufassen sind, in der die einzelnen Hydroxylgruppen stufenweise durch Alkylradikale ersetzt sind:

Phosphorsäure $PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$

Methylphosphinsäure $PO\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$

[3]) Hofmann und Cahours, Annalen 104, 18. — Hofmann, Annalen Spl. 1, 11.

Dimethylphosphinsäure $PO\begin{cases}CH_3\\OH\\CH_3\end{cases}$

Trimethylphosphinoxyd $PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$

Am Schlusse seiner Arbeiten bemerkt Hofmann, dass die Phosphinsäuren nur die Endglieder der Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphine sind, denen die Bildung sauerstoffärmerer Verbindungen vorangehe. Man werde zur Annahme der Existenz von phosphorhaltigen Säuren geführt, welche zu den Phosphinsäuren in derselben Beziehung stehen, wie die phosphorige Säure zur Phosphorsäure.

In der That gelang es A. Michaelis und seinen Schülern bei ihren schönen Untersuchungen über das Verhalten von Phosphortrichlorid gegen Benzol und seine Homologen derartige Verbindungen darzustellen, aus denen die aromatischen Phosphinsäuren gewonnen werden konnten.

Wenn es auch nicht in dem Rahmen dieser Abhandlung liegt, die phosphinigen Säuren und ihre Derivate zu betrachten, so können dieselben trotzdem nicht gänzlich übergangen werden, da erst aus ihnen A. Michaelis, wie oben bemerkt, zur Darstellung der aromatischen Phosphinsäuren gelangte, und sie somit für die Constitution dieser Verbindungen von Wichtigkeit sind.

Benzol und Phosphortrichlorid reagieren selbst bei 250° im eingeschlossenen Rohr nicht aufeinander. Leitet man dagegen die beiden Substanzen in gasförmigem Zustande durch eine erhitzte Porzellanröhre, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach mehrmaliger Destillation bei 220—222° siedet und sich als Phosphenylchlorid $P(C_6H_5)Cl_2$ erweist.[4])

[4]) Michaelis, Berichte VI. 601.

Dieselbe Verbindung erhielt Michaelis noch durch Digestion von Quecksilberdiphenyl mit Phosphorchlorür bei 180°.

Leitet man Chlor in das gut abgekühlte Phosphenydchlorid, so wird dasselbe begierig und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung absorbiert unter Bildung des Phosphenyltetrachlorides $P(C_6H_5)Cl_4$

Mit Wasser verwandelt sich dieses Chlorid in Phosphenyloxychlorid, das bei weiterer Einwirkung von Wasser die zweibasische Phosphenylsäure

$$P(C_6H_5)O(OH)_2$$

liefert:[5])

$$C_6H_5PCl_4 + H^2O = C_6H_5POCl_2 + 2HCl$$
$$C_6H_5POCl_2 + 2H_2O = 2HCl + C_6H_5PO(OH)_2$$

Erhitzt man die Phosphenylsäure, so tritt Wasser aus, und man erhält zwei der Pyrophosphorsäure entsprechende Pyrophosphenylsäuren, die sich an feuchter Luft leicht in Phosphenylsäure zurückverwandeln.[6]) Die der Pyrophosphorsäure entsprechenden Verbindungen haben folgende Constitution:

I. $$\begin{array}{l} C_6H_5PO\begin{cases} OH \\ O \end{cases} \\ C_6H_5PO\begin{cases} O \\ OH \end{cases} \end{array}$$

II. $$\begin{array}{l} C_6H_5PO\begin{cases} OH \\ O \end{cases} \\ C_6H_5PO\begin{cases} O \\ O \end{cases} \\ C_6H_5PO\begin{cases} O \\ OH \end{cases} \end{array}$$

Bei raschem Erhitzen hingegen giebt die Phosphenylsäure Metaphosphorsäure und Benzol:

$$PC_6H_5O(OH)_2 = HPO^3 + C_6H_6$$

---

[5]) Michaelis, Berichte VI. 818.

[6]) Michaelis u. Matthias, Berichte VII. 1070.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Säure Orthophosphorsäure und Benzol:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + H^2O = H_3PO_4 + C_6H_6$$

Die Bildungsweise der Phosphenylsäure und ihr Verhalten in der Wärme zeigen aufs deutlichste, dass dieselbe ebenfalls ein Derivat der Phosphorsäure ist, aus letzterer entstanden durch Ersetzung eines Hydroxyls durch die Phenylgruppe, dass die Säure also vollständig den oben beschriebenen Phosphinsäuren der aliphatischen Reihe entspricht.

Die Darstellungsweise des Phosphenylchlorides aus Quecksilberdiphenyl und Phosphortrichlorid führten Michaelis und Graeff[7]) auf den nahe liegenden Gedanken, statt des Phosphorchlorürs Phosphenylchlorid selbst auf Quecksilberdiphenyl einwirken zu lassen, um auf diese Weise zur Gewinnung der Diphenylphosphinsäure zu gelangen.

Quecksilberdiphenyl wurde mit Phosphenylchlorid einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, und das Reactionsprodukt nach Entfernung des gebildeten Quecksilbermonophenylchlorides und des überschüssigen Phosphenylchlorides mit Wasser und Salpetersäure erwärmt. Aus der heissen Lösung schied sich beim Erkalten die Diphenylphosphinsäure $P(C_6H_5)_2OOH$ in schönen weissen Krystallen ab. Michaelis nimmt an, dass sich bei der Reaktion zunächst

$$PCl(C_6H_5)_2$$

bildet, das sich mit Wasser in

$$P(C_6H_5)_2OH$$

umsetzt. Letztere Verbindung liefere dann bei der Oxydation mit Salpetersäure die Diphenylphosphinsäure

$$P(C_6H_5)_2OOH.$$

---

[7]) Berichte VIII. 1304.

Dieselbe Säure erhielten Michaelis und Gleichmann[8]) auch aus Diphenylphosphin bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

Carl Dörken[9]) gewann Diphenylphosphorchlovür durch starkes Erhitzen des Phosphenylchlorides für sich im geschlossenen Rohr.

$$2C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl^3$$

In ganz analoger Weise stellte W. Kelbe[10]) aus Quecksilberdinaphtyl und Phosphortrichlorid die Mononaphthylphosphinsäure, aus ersterem und Naphtylphosphorchlorür die Dinaphtylphosphinsäure dar. Beide Säuren verhalten sich vollständig wie die entsprechenden Phenylphosphinsäuren. So liefert auch die Mononaphtylphosphinsäure bei langsamem Erhitzen Naphtylpyrophosphate, die sich leicht in die ursprüngliche Säure zurückverwandeln, bei raschem Erhitzen dagegen Phosphorsäure und Naphtalin.

Zur Darstellung der Homologen der Phenylphosphinsäuren zeigten sich die beiden Methoden, die zur Gewinnung der letzteren führten, wenig geeignet. Beim Hindurchleiten von dampfförmigem Toluol und Phosphorchlorür durch ein glühendes Rohr erhielten Michaelis und Lang[11]) im Wesentlichen Stilben und Dibenzyl. Der zweite Weg ist zwar für die Herstellung von Phosphortolyverbindungen anwendbar, nicht aber für die der höheren Homologen, da wohl Quecksilberditolyl, nicht aber Quecksilberdixylyl bekannt ist.

Eine bequeme und allgemeine Darstellungsweise dieser Verbindungen fanden Michaelis und Panek[12]) mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Synthese, Erhitzen

[8]) Berichte XV. 801.
[9]) Berichte XVI. 1505.
[10]) Berichte IX. 1051. — Berichte XI. 1499.
[11]) Berichte VIII. 1316.
[12]) Annalen 212, Seite 203. — Berichte XIII. 655.

von Chlorid und Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Kocht man ein Gemenge von Phosphortrichlorid und Toluol mit Alumiumchlorid, so tritt eine reichliche Salzsäureentwicklung ein. Aus dem Reaktionsprodukt erhält man das gewünschte Tolylphosphorchlorür. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die analog dem Phosphenylchlorid Chlor in reichlicher Menge absorbiert unter Bildung des Tolylphosphortetrachlorides. Aus diesem scheidet Wasser eine krystallinische Verbindung von der Formel:

$$P(C_7H_7)O^3H^2 \text{ ab.}$$

Die Frage, ob dieser Körper eine Tolyl- oder Benzylphosphinsäure sei, konnte zu Gunsten der ersteren Annahme entschieden werden durch die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat zu Benzophosphinsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ PO < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{cases}$$

Mit Brom und Wasser zerfällt die Tolylphosphinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Parabromtoluol, ein Beweis, dass sich in ihr das Phosphorradikal zu der Methylgruppe in Para-Stellung befindet:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{matrix} + H_2O + Br_2$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3(1) \\ Br(4) \end{matrix} + H_3PO_4 + HBr$$

Die Orthotolylphosphinsäure erhielten Michaelis und Panek bei der Behandlung des durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Orthoquecksilberditolyl entstandenen o — Tolylphosphorchlorürs mit Chlor und Wasser.

In gleicher Weise wie die p—Tolylphosphinsäure entsteht beim Kochen von Phosphortrichlorid und Xylol resp. Cymol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Xylyl- resp. Cymylphosphorchlorür, aus denen man nach dem mehrfach beschriebenen Verfahren Xylyl- und Cymylphosphinsäure gewinnen kann.

Da sich Dimethylanilin bei vielen Reactionen wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff verhält, so liessen A. Schenk und A. Michaelis[13]) Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid auf diesen Körper reagiren, in der Hoffnung, den Phosphorchlorürrest in das Anilin einführen zu können. In der That entstand auch eine dem Phosphenylchlorid analoge Verbindung von der Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ PCl_2 \end{matrix}$.

Mit Chlor und Wasser konnte aus ihr jedoch nicht die erwartete Dimethylanilinphosphinsäure $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$ erhalten werden.

Dagegen gewannen die beiden Forscher diese Phosphinsäure aus dem entsprechenden phosphinigsauren Natron, das sich leicht aus dem Dimethylanilinphosphorchlorür bei der Behandlung mit wässriger Natronlauge bildete. Die Dimethylanilinphosphinsäure ist aber im Gegensatz zu den anderen Phosphinsäuren nicht beständig.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen unterwarf Michaelis[14]) auch das Aceton der Einwirkung von Phosphortrichlorid, eine Reaction, die zur Gewinnung der Diacetonphosphinsäure $C_6H_{13}PO_4$ führte.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Aceton ist eine überaus heftige. Nach Beendigung der Reaction wurde

[13]) Berichte XXI. 1497.
[14]) Berichte XVII. 1273.

die entstandene ölige Flüssigkeit mit Petrolaether ausgezogen, die aetherische Lösung bis auf 130° erhitzt, und der Rückstand nochmals mit Petrolaether extrahirt. Hierbei schied sich eine nicht unbeträchtliche Menge einer theerartigen Masse aus, aus der die Diacetonphosphinsäure isoliert werden konnte, während beim Verdunsten des Petrolaethers Diacetonphosphorchlorür erhalten wurde, das leicht zwei Atome Chlor addierte und an der Luft, schneller beim Erwärmen mit Wasser, in die Diacetonphosphinsäure überging.

Die erste und naheliegendste Annahme, dass sich bei der Reaction ein Molekül Phosphortrichlorid mit zwei Molekülen Aceton unter Salzsäureentwicklung zu einem Körper von der Formel

$$(CH_3COCH_2)_2PCl$$

verbunden hätten, müsste fallen gelassen werden. Eine derartige Verbindung hätte als zweifaches Keton mit 2 Molekülen Hydroxylamin in Reaction treten müssen, während in Wirklichkeit nur ein einseitiges Oxim sich bildete.

Ferner ging das Diacetonphosphortrichlorid mit Wasser eine allmählige Zersetzung ein unter Bildung von Mesityloxyd, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure.

$$C_6H_{10}O_2PCl_3 + 3\,H_2O = C_6H_{10}O + H_3PO_4 + 3\,HCl.$$

Dieses Verhalten liess darauf schliessen, dass auch schon im Diacetonphosphorchlorür die Atome ähnlich wie Mesityloxyd aneinander gelagert waren. In diesem Falle waren zwei Formeln möglich:

I. $(CH_3)_2C - O$ / $CH_3COCH - PCl$

II. $(CH_3)_2C - PClO$ / CH_3COCH

die erste Formel erklärt alle Erscheinungen am ungezwungendsten.

Bei der Addition von 2 Atomen Chlor tritt dann eine Spaltung der Bindung zwischen Phosphor- und Kohlenstoffatom ein.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C{-}{-}O \\ CH_3COCH{-}PCl\end{matrix} + 2Cl = \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}O{-}PCl_2 \\ CH_3COCHCl.\end{matrix}$$

Eine derart constituirte Verbindung zerfällt mit Wasser auch naturgemäss in Mesityloxyd, Phosphorsäure und Salzsäure, wobei vielleicht, wie Michaelis vermutet, intermediär das Chlorid $(CH_3)_2CH{-}CHCl{-}COCH_3$ entsteht:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2COPCl_2 \\ CH_3COCHCl\end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ CH_3COCHCl\end{matrix} + H_3PO_4 + 2HCl$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ CH_3CO\,CHCl\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2C \\ CH_3COCH\end{matrix} + HCl.$$

Die Säure bildet sich dann, „indem das Chloratom durch Hydroxyl substituiert und durch Hinzutritt von Wasser das an Kohlenstoff und Phosphor gebundene Sauerstoffatom ersetzt wird“:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C{-}{-}O \\ CH_3CO\,CH{-}PCl\end{matrix} + 2H_2O$$

$$= \begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ CH_3CO\,CHPO(OH)_2\end{matrix} + HCl$$

Mit rauchender Salpetersäure wird die Diacetonphosphinsäure bei gelindem Erwärmen zu einer dreibasischen Säure oxydiert.

$$\begin{matrix}CH(CH_3)_2 \\ CHPO(OH)_2 \\ COCH_3\end{matrix} + 7O = \begin{matrix}CH<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} \\ CHPO(OH)_2 \\ COOH\end{matrix} + 2H_2O + CO_2.$$

$$\begin{array}{l} CH \quad CH_2 \\ \quad\quad COOH \\ CH\,PO(OH)_2 \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH \\ \\ CH_2\,PO(OH)_2 \end{array} < \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array} + CO_2$$

Durch eine einfache Reaction erhielt Michaelis[15]) eine Reihe von Säuren, welche sich als Phenyl-, Tolyl- u. s. w. Derivate der Diacetonphosphinsäure betrachten lassen und sich davon in der Weise ableiten, dass eine Hydroxylgruppe durch die aromatischen Radicale ersetzt wird. Sie entstehen durch die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemenge von Aceton und Phenyl- rsp. Tolylphosphorchlorür und bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser.

$$2\,C_3H_6O + C_6H_5PCl_2 = C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + H_2O$$

$$C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + 2H_2O = C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + 2HCl.$$

Diese Säuren sind einbasisch. Unter zu Grunde Legung der obigen Constitutionsformel für die Diacetonphosphinsäure wird ihre Constitution durch folgendes Schema ausgedrückt.

$$(CH_3)_2CH-CH\begin{cases} PO\begin{cases} C_6H_5 \\ OH \end{cases} \\ COCH_3 \end{cases}$$

und

$$(CH_3)_2CH-CH\begin{cases} PO\begin{cases} C_7H_7 \\ OH \end{cases} \\ COCH_3 \end{cases}$$

„Das Diacetylphosphorchlorür kann", wie Michaelis am Schluss seiner Abhandlung bemerkt, „auch als ein

[15]) Berichte XIX. 1009.

Dimethylacetylderivat des geschlossenen Ringes

$$\begin{array}{l} CH_2—O \\ | \quad\quad | \\ CH_3—PCl \end{array}$$

aufgefasst werden. Dieser ringförmige Körper isomer der Verbindung:

$$CH_3\,CHO \\ \diagdown\ \diagup \\ PCl$$

deren Trichlorid offenbar bei Fosseks[16]. Versuchen zur Herstellung von Oxyphosphinsäuren durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde ursprünglich entsteht."

$$CH_3\,C\lessdot^{O}_{H} + PCl_3 = CH_3\,CHO \\ \diagdown\ \diagup \\ PCl_3$$

$$CH_3CHO \\ \diagdown\ \diagup \\ PCl_3 + 3H_2O = CH_3CHOH \\ | \\ PO(OH)_2 + 3HCl$$

Die Darstellungsweise der Oxyphosphinsäuren ist eine überaus einfache. Man erhält sie bei der Behandlung des durch die Einwirkung von einem Molekül Phosphortrichlorid auf vier Moleküle Aldehyd entstandenen Reactionsproduktes mit der zwanzigfachen Menge Wasser.

Die Oxyphosphinsäuren sind schön krystallisierende starke zweibasische Säuren. Sie sind den Phosphinsäuren sehr ähnlich, wie diese überaus resistent gegen Salpetersäure, Königswasser und wässrige Kalilauge. Mit Kaliumpermanganat tritt dagegen leicht eine Oxydation und Spaltung in den Aldehyd und Phosphorsäure ein. Mit Phosphorpentachlorid liefern sie trichlorsubstituierte Verbindungen, aus denen mit Wasser monochlorsubstituierte Phosphinsäuren entstehen, ein Beweis, dass die Säuren drei Hydroxyl-

[16] Wiener Monatshefte V. 627. — Wiener Monatshefte VII. 20.

gruppen enthalten, von denen eine mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist. Von den Phosphinsäuren unterscheiden sich die Oxyphosphinsäuren nur durch den Reichtum an einem Sauerstoffatom: Isoamylphosphinsäure $C_4H_9CH_2PO(OH)_2$, Oxyisoamylphosphinsäure $C_4H_9CHOHPO(OH)_2$; mit Jodwasserstoffsäure können sie zu ersteren reduziert werden. Hieraus und aus ihrem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid folgt die schon oben angegebene Constitution:

$$RCHOH$$
$$PO(OH)_2$$

Man kann die Oxyphosphinsäuren auch als Additionsprodukte der Aldehyde und der unsymmetrischen phosphorigen Säure betrachten, nach Art der bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Aldehyde entstehenden Verbindungen. Ein Versuch jedoch, sie direkt aus den Aldehyden und phosphoriger Säure zu gewinnen, schlug fehl.

Folgende Oxyphosphinsäuren sind von Fossek dargestellt und untersucht worden:

Oxyaethyphosphinsäure CH_3CHOH
$PO(OH)_2$

Oxypropylphosphinsäure CH_3CH_2CHOH
$PO(OH)_2$

Oxyisobutylphosphinsäure C_3H_7CHOH
$PO(OH)_2$

Oxyisoamylphosphinsäure C_4H_9CHOH
$PO(OH)_2$

Oxyoenanthylphosphinsäure $C_6H_{13}CHOH$
$PO(OH)_2$

Oxybenzylphosphinsäure C_6H_5CHOH
$PO(OH)_2$.

Ein gleiches Verhalten gegen Phosphorchlorür zeigt auch Phenanthrenchinon. Behandelt man das Reactionsproduct mit Wasser, so erhält man Monohydrophenanthrenchinonphosphinsäure

$$C_6H_4C=O$$
$$C_6H_4C-PO(OH)_2.$$
$$(OH)$$

Mit Kaliumpermanganat geht diese Säure ebenfalls leicht eine Spaltung in Phenanthrenchinon und Phosphorsäure ein:

$$C_6H_4-CO$$
$$C_6H_4-C-PO(OH)_2+O$$
$$OH$$
$$=H_3PH_4+C_6H_4-CO$$
$$C_6H_4-CO$$

Dagegen erfährt Anthrachinon durch Phosphortrichlorid keine Veränderung, während Benzochinon in das Chlorhydrochinon übergeführt wird.

Den Oxyphosphinsäuren sehr ähnlich sind die zuerst von Wallach[17]) hergestellten phosphorhaltigen Körper, welche bei der Behandlung der Säureamide mit Phosphorpentachlorid bisweilen entstehen.

So liefert Oxamaethan bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid neben Oxamaethanamidchlorid eine Verbindung von der Formel:

$$COOC_2H_5$$
$$CCl_2NHPOCl_2$$

welche mit Wasser voraussichtlich eine Phosphaminsäure liefert:

$$COOC_2H_5$$
$$CCl_2NHPO(OH)_2.$$

Wallach nimmt an, dass sich das Phosphaminchlorid nicht gleichzeitig mit dem Oxamaethanamid-

[17]) Berichte VIII. 304.

chlorid bildet, sondern dass es in einer secundären Reaktion, durch Einwirkung des entstandenen Phosphoroxychlorids auf Oxamaethanamidchlorids entsteht:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHH \end{array} + POCl_3 = HCl + COOC_2H_5 \quad CCl_2NHPOCl_2$$

In gleicher Weise liefert Phosphorpentachlorid und Trichloracetamid einen Körper von der Formel:

$$C_2Cl_6ONP$$

Seine Entstehung wird durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

I. $CCl_3CONH_2 + PCl_5 = POCl_3 + CCl_3CCl_2NH_2$

II. $CCl_3CCl_2NH_2 + POCl_3 = HCl + CCl_3CCl_2NHPOCl_2$

III. $CCl_3CCl_2NHPOCl_2 = HCl + CCl_3CCl = NPOCl_2$.

Claus[18]) hat sich mit der Untersuchung dieser Verbindungen näher befasst. Auch er kommt zu dem Schluss, dass der phosphorhaltige Rest erst in secundärer Reaktion in das Molekül eingetreten ist.

Um die Ersetzung der freien Amidwasserstoffatome durch Chlor zu vermeiden, wandte Claus phenylsubstituierte Säureamide an. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorides auf derartige Verbindungen und bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhielt er zweibasische Säuren von der Formel:

$$\begin{array}{l} Cl \\ | \\ RC—PO(OH)_2 \\ | \\ N(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Diese Säuren entsprechen vollständig den durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyphosphinsäuren von Fossek erhaltenen Monochlorsubstitutionsprodukten derselben:

---

[18]) Berichte XIV. 2373.

$$\begin{array}{c} Cl \\ RC-PO(OH)_2 \\ H \end{array}$$

In demselben Verhältnis wie die Oxyphosphinsäuren zu den Monoalkylphosphinsäuren, stehen zu den Dialkylphosphinsäuren die Dioxyphosphinsäuren, deren Kenntnis wir Ville[19]) verdanken.

Ville liess unterphosphorige Säure auf Benzaldehyd reagieren und erhielt hierbei eine schön krystallisierende Verbindungen von der Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CHOH \\ | \\ POOH \\ \\ C_6H_5CHOH \end{array}$$

Diese Dioxyphosphinsäure ist ihrer Constitution entsprechend eine dreiwertige einbasische Säure, was durch die Darstellung eines Diacetylaethylesters bewiesen wurde:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CHO(C_2H_3O) \\ POOC_2H_5 \\ C_6H_5CHO(C_2H_3O) \end{array}$$

In gleicher Weise stellte noch Ville die analogen Dioxyphosphinsäuren durch Erwärmen des Oenantylaldehyds, des Cuminols und des Salicylaldehyds mit unterphosphoriger Säure in einer Atmosphäre von Kohlensäure dar.[20])

Er fasst zum Schluss seiner Abhandlung die Reaction folgender Massen zusammen: „Es vereinigen sich also die Aldehyde mit unterphosphoriger Säure und liefern dreiwertige einbasische Säuren, die Dioxyphosphinsäuren, deren Constitution durch das allgemeine Schema:

[19]) Comptes rendues, 107. 2. 659.
[20]) Comptes rendues, 109. 2. 71.

RHCOH

POOH

RCHOH

ausgedrückt werden muss. Diese Säuren sind ohne reduzierende Wirkung auf ammoniakalische Silbernitratlösung und auf Kupfersulfat, und neigen zum Zerfall und zu einer Abspaltung des Aldehydes, aus dem sie sich ableiten".

Experimenteller Teil.

Durch die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzylalkohol im eingeschlossenen Rohr erhielt B. Ledermann[1]) Tetrabenzylphosphoniumjodid $P(C_7H_7)_4J$.

Auf Veranlassung des Herrn Professor A. W. v. Hofmann untersuchte ich nun das Verhalten des Phosphoniumjodides gegen Benzaldehyd in der Erwartung durch die reducirende Wirkung des Phosphoniumjodides zunächst den Benzylalkohol und alsdann das Tetrabenzylphosphoniumjodid zu gewinnen. Die Reaction, die nach Massgabe der von Ledermann angegebenen Vorschriften unternommen wurde, verlief jedoch in vollständig anderer Richtung.

10 gr Phosphoniumjodid und 5 gr käufliches Benzaldehyd werden einer 4—5stündigen Digestion bei 100 ° unterworfen. Beim Aufschmelzen der Röhren entweicht ein lang anhaltender Strom von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Das braune Reactionsprodukt verwandelt sich, wenn man es mit Wasser gelinde erwärmt, in eine weisse krystallinische Masse, welche ein Gemenge zweier Körper darstellt, während ein dritter Körper in der wässrigen Lösung sich befindet.

---

[1]) Berichte XXI. 405.

A. Monobenzylphosphinsäure.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt eine etwas geharzte, paraffinähnliche Krystallmasse, welche sich in Alkohol löst und aus Eisessig in schönen, sternförmig gruppierten Prismen krystallisiert. In Aether, Benzol, Ligorin und Chloroform sind dieselben unlöslich. Der Körper ist eine Säure, er löst sich in Alkalien und fällt auf Zusatz von stärkeren Säuren wieder aus, er rötet blaues Lacmuspapier und macht Kohlensäure aus ihren Verbindungen frei. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt er konstant bei 166 °.

Die Analysen stimmen genau auf die Formel:

$$P(C_7H_7)O{<}^{OH}_{OH}$$

1) 0,2024 gr Substanz ergaben 0,3642 gr Kohlensäure und 0,1010 gr. Wasser.
2) 0,2212 gr Substanz ergaben 0,3976 gr Kohlensäure und 0,1084 gr Wasser.
3) 0,2967 gr Substanz ergaben 0,1934 gr Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet für $PC_7H_9O_3$		Gefunden I	II	III
C_7	84	48,83	49,07	48,97	—
H_9	9	5,23	5,54	5,54	—
P	31	18,02	—	—	18,23
O_3	48	27,91	—	—	—
	172	99,99			

Diese wie alle weiteren Phosphorbestimmungen wurden nach folgender von Hofmann[2]) angegebenen sehr einfachen Methode der Phosphorbestimmung organischer phosphorhaltiger Körper ausgeführt:

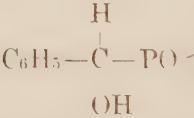
---

[2]) Berichte V. 104.

„Die zu untersuchende Substanz wird in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit mit rauchender Salpetersäure langsam versetzt, die Lösung nach dem Eindampfen mit einem Überschuss von Natriumcarbonat behandelt, getrocknet und im Tiegel geschmolzen. Auf diese Weise erfolgt die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure leicht und vollständig.“ Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, und die in der Lösung enthaltene Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt.

Die Monobenzylphosphinsäure ist isomer der von Michaelis (siehe theoretischen Teil) hergestellten Tolylphosphinsäure, unterscheidet sich von derselben aber scharf durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat. Während nämlich die Tolylphosphinsäure sich leicht zu Benzophosphinsäure oxydieren lässt, wird die Benzylphosphinsäure von Kaliumpermanganat nicht angegriffen.

Die der Benzylphosphinsäure entsprechende Oxysäure ist die von Fossek hergestellte Oxybenzylphosphinsäure.



Dass die Benzylphosphinsäure der obigen Formel entsprechend zweibasisch ist, zeigt die Analyse des

Silbersalzes.

Zur Darstellung desselben wird die Säure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammniak durch Kochen verjagt, und das weisse krystallinische Silbersalz durch Silbernitrat gefällt.

Analyse:

0,2288 gr Substanz lieferten 0,1692 gr Chlorsilber.

	Berechnet für $PC_7H_7O_3Ag_2$		Gefunden
Ag_2	216	55,95	55,65

Methylester.

Eine Gemenge von Methyljodid und dem Silbersalz wird im Druckfläschchen eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgezogen und von dem ungelöst gebliebenen Jodsilber abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine zähe, gelbe, syrupartige Masse, die jedenfalls den Methylester enthält, jedoch aus keinem Lösungsmittel in Krystallform gewonnen werden konnte.

Moncnitrobenzylphosphinsäure.

1 gr Benzylphosphinsäure wird in kleinen Mengen in 5 ccm in Eis gekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen, wobei die Säure in Lösung geht, und die Lösung auf Eisstückchen gegossen. Es scheidet sich hierbei ein gelblich gefärbter krystallisierter Körper aus. Derselbe löst sich in viel Wasser, sowie in Alkohol, ist in Äther schwer löslich und schiesst aus heisser concentrierter Salpetersäure in schönen, gelbgefärbten Nadeln an, die noch saure Eigenschaften besitzen. Die Krystalle zersetzen sich, ohne vorher zu schmelzen, gegen 217 °. Die Analyse ergab, dass bei der Reaction ein Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe ersetzt worden war, dass also ein Körper von der Formel:

$$P(C_7H_6NO_2)O<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

sich gebildet hatte.

0,2096 gr Substanz lieferten bei 25 ° und 759,5 mm Barometerdruck 12,6 ccm Stickstoff.

	Theorie für $PC_7H_8NO_5$		Versuch
N	14	6,45	6,74

B. Dibenzylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} H_7C_7 \\ H_7C_7 \end{matrix} > POOH$$

Diese Verbindung ist in der in Wasser unlöslichen Krystallmasse enthalten und kann aus ihr durch Ausziehen mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure isoliert werden. Aus der heissen alkoholischen Lösung setzen sich beim Erkalten schöne weisse Krystalle der neuen Verbindung ab. Eine nochmalige Krystallisation aus Alkohol liefert die Dibenzylphosphinsäure im Zustande vollendeter Reinheit. So dargestellt bildet die Säure grosse silberglänzende Schuppen, die in Wasser unlöslich, in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin wenig, in heisser Salpetersäure leichter löslich sind. Die Krystalle schmelzen bei 191 °. Die Dibenzylphosphinsäure ist nur eine schwache Säure. Lacmuspapier wird von ihr nicht gerötet, Kohlensäure durch sie aus ihren Salzen nicht frei gemacht. Die Analysen lieferten folgende auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOH$ stimmende Zahlen:

1) 0,2762 gr Substanz gaben 0,6884 gr Kohlensäure und 0,1602 gr Wasser.
2) 0,1578 gr Substanz gaben 0,3916 gr Kohlensäure und 0,0920 gr Wasser.
3) 0,3236 gr Substanz gaben 0,1506 gr Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet für $PC_{14}H_{15}O_2$		Gefunden I	II	III
C_{14}	168	68,29	67,97	67,68	—
H_{15}	15	6,09	6,44	6,47	—
P	31	12,60	—	—	13,00
O_2	32	13,01	—	—	—
	246	99,99			

Kaliumsalz.

Die Säure wird möglichst genau mit Kalilauge neutralisiert, und in die Lösung Kohlensäure ein-

geleitet, um etwa vorhandenes überschüssiges Kali in Kaliumcarbonat überzuführen. Nach dem Eindampfen der Lösung wird der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, von dem gebildeten kohlensauren Kali abfiltriert, die alkoholische Lösung verdunstet, und der Rückstand zur vollständigen Entfernung des Kaliumcarbonats mit absolutem Alkohol nochmals behandelt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbliebene Salz ergab bei der Analyse folgende Werte:

1) 0,2184 gr Substanz lieferten 0,4698 gr Kohlensäure und 0,1054 gr Wasser.

Die Verbrennung musste mit Bleichromat unter Zusatz von Kaliumbichromat ausgeführt werden, da sich anderenfalls ein Teil der Kohlensäure als kohlensaures Kali abschied und sich damit der Bestimmung entzog.

2) 0,6332 gr Substanz lieferten 0,1658 gr Chlorkalium.

3) 0,3756 gr Substanz lieferten 0,0972 gr Chlorkalium.

	Theorie für $PC_{14}H_{14}O_2K$		Versuch I	II	III
C_{14}	168	59,15	58,67	—	—
H_{14}	14	4,93	5,36	—	—
K	39	13,73	—	13,71	13,55

Dibenzylphosphinsaures Silber.

Das Salz, ein weisser krystallinischer Körper, wird erhalten, indem man die Säure in Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak verjagt, und das Salz durch Silbernitrat fällt.

Die Silberbestimmungen ergaben jedoch niemals auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOAg$ stimmende Zahlen, differierten vielmehr von der Formel und unter einander ungefähr um $1^1/_2$ pCt. Auch das aus dem reinen Kaliumsalz hergestellte Silbersalz lieferte bei

der Silberbestimmung von der Formel abweichende Werte.

Folgende Methoden wurden zur Silberbestimmung verwandt:

I. Das fein zerteilte Salz wurde mit concentrierter Salpetersäure gekocht, und die Lösung stark mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich die in Wasser unlösliche Dibenzylphosphinsäure ab, während das entstandene Silbernitrat in Lösung ging. In der von der ungelösten Säure abfiltrierten Flüssigkeit konnte das Silber als Chlorsilber gefällt und bestimmt werden.

II. Das Silbersalz wurde mit concentrierter Salzsäure gekocht, wobei sich Chlorsilber und freie Dibenzylphosphinsäure bildete. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtriert, und der Niederschlag bis zur vollständigen Entfernung der Dibenzylphosphinsäure mit heissem Alkohol ausgewaschen. Das zurückgebliebene Chlorsilber wurde getrocknet und gewogen.

III. Das Dibenzylphosphinsaure Silber wurde im Porcellantiegel geglüht. Der Rückstand, der aus Silber, Phosphorsilber und vielleicht auch phosphorsaurem Silber bestand, wurde mit Zink und Schwefelsäure zu Silber reduziert, das Silber in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure als Chlorsilber gefällt.

Die Annahme, dass in dem aus dem Ammoniumsalz hergestellten Silbersalz eine Argentammoniumverbindung von der Zusammensetzung $P(C_7H_7)_2O_2Ag,NH_3$ vorlag, musste fallen gelassen werden, da kein Stickstoff in dem Salz nachweisbar war. Ebensowenig bestätigte sich die Vermutung, dass das Salz krystallwasserhaltig sei.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte mit der Formel übereinstimmende Werte.

Analyse.

0,2197 gr Substanz gaben 0,3870 gr Kohlensäure und 0,0844 gr Wasser.

	Berechnet für $PC_{14}H_{14}O_2Ag$		Versuch
C_{14}	168	47,59	48,02
H_{14}	14	3,97	4,24

Das Silbersalz lässt sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren. Auf Zusatz von stärkeren Säuren regeneriert sich die Dibenzylphosphinsäure. Dass das Salz die ihm zugeschriebene Constitution dennoch hat, zeigt der aus ihm hergestellte Methylester.

Methylester. $P(C_7H_7)_2OOCH_3$.

Das Silbersalz der Dibenzylphosphinsäure wird mit einem Überschuss von Methyljodid im Druckfläschchen eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, das Reactionsprodukt mit Alkohol extrahiert, vom gebildeten Jodsilber abfiltriert, und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibt eine paraffinähnliche gelblich gefärbte Masse, die aus heissem Ligroin in prächtigen büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Prismen anschiesst. Die Krystalle schmelzen bei 75°.

Mehrere Elementaranalysen, die mit Kupferoxyd ausgeführt wurden, ergaben stets zu niedrige Zahlen für den Kohlenstoffgehalt. Erst eine Verbrennung mit Bleichromat unter Zusatz von Kaliumbichromat führte zu folgenden, auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOCH_3$ gut stimmenden Worten.

1) 0,1203 gr Substanz lieferten 0,3070 gr Kohlensäure.

2) 0,1765 gr Substanz lieferten 0,1070 gr Wasser.

	Theorie für $PC_{15}H_{17}O_2$		Vermerk I	II
C_{15}	180	69,23	69,60	—
H_{17}	17	6,54	—	6,74

Die Anwesenheit von Methylalkohol bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz verhinderte die Bildung des Esters. Der Inhalt des Druckfläschchens bestand stets aus Jodsilber und Krystallen der freien Säure, ein Beweis, dass der zuerst entstandene Ester durch den Methylalkohol in seine Bestandteile zurückverseift worden war.

Dinitrodibenzylphosphinsäure

$$P(C_7H_6NO_2)_2OOH.$$

Die Dibenzylphosphinsäure wird in kleinen Portionen in mit Eis gekühlter rauchender Salpetersäure gelöst. Giesst man diese Lösung auf Eisstückchen, so scheidet sich eine weissgelbe zähe Masse aus, die sich in heissem Eisessig löst. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiert der Nitrokörper in gelblich gefärbten Würfeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 210—212° schmelzen. Die Analysen führten zu der Formel:

$$P(C_7H_6NO_2)_2OOH.$$

1) 0,1798 gr Substanz gaben 0,3264 gr Kohlensäure und 0,0662 gr Wasser.

2) 0,3338 gr Substanz gaben bei 12° und 753 mm Barometerdruck 23,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $PC_{14}H_{13}N_2O_6$		Gefunden I	II
C_{14}	168	50,0	49,6	—
H_{13}	13	3,9	4,1	—
N_2	28	8,3	—	8,3

Der Nitrokörper ist seiner Constitution entsprechend noch eine Säure. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert er eine nicht untersuchte Säure, die vermuthlich die Amidoverbindung ist:

$$P(C_7H_6NH_2)_2OOH.$$

Reactionen des dibenzylphosphinsauren Natrons.

a) Kaliumsalz.
b) Silbersalz.
c) Bleinitrat giebt ein schönes weisses Bleisalz
d) Eisenchlorid giebt einen gelblichweissen Niederschlag.
e) Kupfersulfat liefert ein bläulichweisses Kupfersalz.

C. Tribenzylphosphinoxyd.

Der dritte bei der Hauptreaction (siehe oben) entstandene Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 213°. Die neue Verbindung ist Tribenzylphosphinoxyd $P(C_7H_7)_3O$.

Ihre Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2006 gr Substanz gaben 0,5768 gr Kohlensäure und 0,1246 gr Wasser.

	Teorie für $CP_{21}H_{21}O$		Versuch
C_{21}	252	78,70	78,42
H_{21}	21	6,87	6,88.

Das Tribenzylphosphinoxyd ist schon von Fleissner[3]) aus Phosphoniumjodid und Benzalchorid dargestellt worden.

I. $C_6H_5CHCl_2 + 2\,PH_4J = C_6H_5CH_2Cl + 2PH_3 + HCl + J_2$

II. $3\,C_7H_7Cl + PH_3 + 2\,J = (C_7H_7)_3PJ_2 + 3HCl.$

Das Tribenzylphosphinjodid geht bei längerem Kochen mit Alkohol, oder beim Erhitzen mit Wasser im eingeschlossenen Rohr auf höhere Temperaturen in das Tribenzylphosphinoxyd über. Die auf diese

[3]) Berichte XIII. 1664.

Weise dargestellte Verbindung schmilzt ebenfalls bei 213°.

Fleissner betont die leichte Löslichkeit des Tribenzylphosphinoxydes in alkoholischer Salzsäure und giebt an, dass man aus dieser Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von Metallchloriden Additionsprodukte von der Formel:

$$3\,[P(C_7H_7)_3O],\ MeClx$$

erhält, die durch Wasser in ihre Componenten gespalten werden. Ich habe diese Angabe bei einem mit Platinchlorid vorgenommenen Versuche bestätigt gefunden.

In neuester Zeit hat N. Collie[4]) das Tribenzylphosphinoxyd einer genauen Unsersuchung unterworfen. Aus einer Lösung dieses Körpers in concentrirter Schwefelsäure erhielt er auf vorsichtigen Zusatz von rauchender Salpetersäure Trinitrotribenzylphosphinoxyd

$$P(C_7H_6NO_2)_3O,$$

welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat p. Nitrobenzoësäure und Phosphorsäure lieferte. Beim Erhitzen von Tribenzylphosphinoxyd mit concentrirter Schwefelsäure auf 150—170° erhielt Collie Tri—p—sulfotribenzylphosphinoxyd.

Die drei vorbeschriebenen Verbindungen (A., B., C.) leiten sich von der Phosphorsäure (s. theoretischen Teil) ab durch Ersetzung der einzelnen Hydroxylgruppen durch Benzylradikale:

$$\text{Phosphorsäure}\quad PO\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

[4]) Chem. Soc. 1889 I. 223—227.

Monobenzylphosphinsäure $PO\begin{cases} C_7H_7 \\ OH \\ OH \end{cases}$

Dibenzylphosphinsäure $PO\begin{cases} C_7H_7 \\ C_7H_7 \\ OH \end{cases}$

Tribenzylphosphinoxyd $PO\begin{cases} C_7H_7 \\ C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{cases}$

Wie alle Phosphinsäuren resp. Phosphinoxyde sind sie äusserst beständige Verbindungen. Jodwasserstoffsäure und Phosphor greifen sie selbst bei 180° im eingeschlossenen Rohr nicht an, ebensowenig gelang eine Oxydation mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure.

Für ihre Entstehung lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

I. $PH_4J + 2\,C_6H_5COH = HJ + P(C_7H_7)_2OOH$

II. $2\,PH_4J + 4\,C_6H_5COH = 2\,HJ + P(C_7H_7)O(OH)_2 + P(C_7H_7)_3O.$

Lässt man Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd in den durch diese Gleichungen bestimmten Mengenverhältnissen reagiren (z. B. 10 gr Phosphoniumjodid auf 13 gr Benzaldehyd), so entweicht beim Oeffnen der Röhre kein Phosphorwasserstoff mehr, und man erhält eine erheblich bessere Ausbeute als vorher.

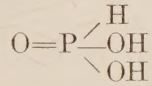
Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit ist im Winter-Semester 1888/89 und im Sommer-Semester 1889 im ersten chemischen Laboratorium der Berliner Universität ausgeführt worden.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. W. v. Hofmann für das ausserordentliche Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, die er mir stets in reichstem Maasse hat zu Teil werden lassen, meinen innigsten Dank zu sagen; ebenso Herrn Professor Dr. S. Gabriel für die unausgesetzte Teilnahme und liebenswürdige Unterstützung, die er meinen Arbeiten hat angedeihen lassen.

Thesen.

I.

Der phosphorigen Säure ist die Formel:



zuzuschreiben.

II.

Die Clausius'sche Theorie giebt die beste Erklärung für die elektrolytischen Vorgänge.

III.

Die pathogene Wirkung der Bacterien beruht wahrscheinlich auf der Erzeugung eines toxischen Stoffes.

VITA.

Natus sum Siegfriedus Litthauer Graetzii a. d. III Kal. Februarias 1869 patre Carolo, matre Therese, e gente Mosse, quos adhuc vivos deus beniguus mihi servavit. Fidei addictus sum mosaicae.

Puerum tertium annum agentem me parentes secum tulerunt in urbem, cui nomen est Schrimm. Primis litterarum rudimentis domi imbutus vere 1877 in gymnasium receptus sum, quod per novem annos frequentavi. Deinde testimonium maturitatis adeptus in universitatibus Friburgi, Berolini per octo semestria studiis me dedi, chemicis, physicis, philosophicis.

Docuerunt me: Baumann, R. Biedermann, Dilthey, Elbss, Gabriel, v. Gizycki, v. Helmholtz, Herter, v. Hofmann, Kötter, Kundt, Mylius, Rammelsberg, Sell, Steinmann, Stickelberger, Willgerodt, Zeller.

Quibus omnibus optime de me meritis imprimis A. W. v. Hofmann, viro illustrissimo, cuius consilio in dissertatione facienda adjutus sum gratias ago semperque habebo quam maximas.